

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-297439

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) IntCl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/042				
31/052				
31/04				
		H 0 1 L 31/ 04		R
				G
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

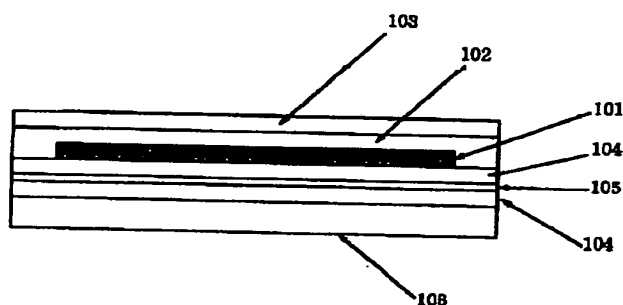
(21) 出願番号	特願平6-90987	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月28日	(72) 発明者	片岡 一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	森 隆弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	塩塚 秀則 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福森 久夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【目的】 充填材に用いられる有機樹脂層の紫外線による性能劣化を防止して、長期信頼性の高い太陽電池モジュールを提供する。

【構成】 光起電力素子101、透明な有機樹脂よりなる表面充填材102、表面フィルム103、裏面充填材104、裏面被覆フィルム105などから構成される太陽電池モジュールにおいて、表面フィルム103に紫外線吸収剤を含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光起電力素子の光入射側表面に設けられる被覆材が、有機樹脂よりなる充填材と、フッ素樹脂よりなる表面フィルムとの少なくとも2層以上から構成される太陽電池モジュールにおいて、前記表面フィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項2】 前記表面フィルムにおけるフッ素含有量が、40乃至60重量%であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項3】 前記表面フィルムの光透過率が300乃至350nmの波長で50%以下、400乃至1000nmの波長で90%以上になるように前記紫外線吸収剤が添加されていることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記充填材が、紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項5】 前記表面フィルムの4.6kg/cm<sup>2</sup>圧力下における熱変形温度が、70℃以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項6】 前記表面フィルムが、エチレン-四フッ化エチレン共重合体あるいはポリ三フッ化塩化エチレン樹脂、あるいはエチレン-三フッ化塩化エチレン共重合体、あるいは四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、あるいは四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項7】 前記紫外線吸収剤が、分子量300以上のベンゾフェノン誘導体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項8】 前記紫外線吸収剤が、分子量300以上のベンゾトリアゾール誘導体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項9】 前記光起電力素子が、導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層、透明導電層が形成されたものであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項10】 前記半導体光活性層が、非晶質半導体薄膜であることを特徴とする請求項9に記載の太陽電池モジュール。

【請求項11】 前記非晶質半導体薄膜がアモルファスシリコンであることを特徴とする請求項10に記載の太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、太陽電池モジュールに

係わり、特に、導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層と透明導電層とが形成された光起電力素子より構成される太陽電池モジュールにおける表面被覆材の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せている。中でも、CO<sub>2</sub>排出に伴う地球の温暖化現象に対する危機感は深刻で、クリーンなエネルギーへの希求はますます強まってきている。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として期待の持てるものといえる。

【0003】 この種の太陽電池には様々な形態がある。代表的なものとしては、結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、銅インジウムセレン化物太陽電池、化合物半導体太陽電池などが知られている。これらの太陽電池の内、薄膜結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池などは、比較的低コストで大面積化が可能のため、最近では各方面で活発に研究開発が進められている。

【0004】 更に、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性、フレキシブル性に富んでいるので、将来のモジュール形態として有望視されている。但し、ガラス基板上にシリコンを堆積する構成とする場合と異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆い、太陽電池を保護する必要がある。従来は、この表面被覆材として、最表面にフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂塗料などの透明なフッ化物重合体薄膜を、またその内側には種々の熱可塑性あるいは熱硬化性透明有機樹脂を用いる構成が採られてきた。ここで、最表面に設けたフッ化物重合体は、耐候性・撥水性に富んでいる。従って、樹脂の劣化による黄変・白濁あるいは表面の汚れによる光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を少なくすることができるものである。またフッ化物重合体薄膜の内側に設けた熱可塑性・熱硬化性透明樹脂は、安価であり内部の光起電力素子を保護するための充填材として大量に用いることができるものである。

【0005】 図4に、このような太陽電池モジュールの従来例を示した。この太陽電池モジュールは、表面フィルムとしてのフッ化物重合体薄膜層403、熱可塑性透明有機樹脂402、光起電力素子401、絶縁体層404から構成される。この従来例では、光受光面の有機樹脂と同じものを裏面にも用いている。ここで、より具体的には、フッ化物重合体薄膜層403は、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）フィルム、PVF（ポリフッ化ビニル）フィルム、PVDF（ポリ

フッ化ビニリデン) フィルムなどのフッ素樹脂フィルムである。熱可塑性透明有機樹脂402は、EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、ブチラール樹脂などである。また絶縁体層404には、ナイロンフィルム、アルミラミネートテドラフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムが用いられる。更に、この従来例において、熱可塑性透明有機樹脂402は、光起電力素子401とフッ化物重合体薄膜層403及び絶縁体層404との接着剤としての役割と、外部からの引っかかりや衝撃から太陽電池を保護する充填材の役割を果たしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記表面被覆材構成を有する太陽電池モジュールでは、透明有機樹脂の耐候(光)性がとりわけ優れておらず、例えば20年の長期間の屋外暴露によって紫外線による樹脂の部分的なゲル化で白濁が起きたり、紫外線によるラジカル種の生成に起因する化学結合中の共役二重結合の増加によって樹脂に黄変が生じてしまう。そしてこれが原因で起こる樹脂の光透過率の減少にともない太陽電池モジュールの変換効率が低下するという問題がある。

【0007】上記の問題は、太陽電池モジュールの温度がより高温となる屋根材一体の用途ではより顕著な問題となる。例えば、充填材がEVAなどの場合には、80度以上のモジュール使用条件下での黄変がより促進されることが知られている。また、充填材としての熱可塑性透明有機樹脂の劣化は光透過率の低下だけにとどまらず、ゴム弾性の喪失や接着性の低下としても現れる。そしてゴム弾性が失われると、急激な温度変化に伴う光起電力素子の膨張・収縮や外力による太陽電池モジュールの変形による応力を吸収することができず、光起電力素子の破損、あるいは充填材の素子からの剥離を招く恐れがあった。また接着性の低下により、温度変化や湿度の侵入によって充填材と光起電力素子、あるいは充填材と表面フィルムとの剥離が発生していた。

【0008】そして、耐候(光)性を高い水準で確保できる有機材料による表面被覆材は知られていないのが実状である。

【0009】ところで、上記の問題を解決するために、従来から紫外線遮断フィルムを最表面に設けることが提案されていた。このような紫外線遮断フィルムとしては、具体的には、紫外線吸収剤を含有したアクリルフィルムやポリカーボネートフィルムが用いられる。しかしながら、これらのフィルムは、樹脂本来の耐光性がとりわけ優れていないために、下の樹脂層を保護できたとしても自分自身が黄変や失透し、太陽電池の被覆材としては十分なものとはいえない。

【0010】そこで、本質的に耐光性に優れるフッ素樹脂に紫外線吸収剤を添加してフィルムに成形することにより、耐光性に優れた紫外線遮断フィルムとすることが考えられる。実際に、デュボン社がテドラの商品名で

紫外線吸収剤を含有するポリフッ化ビニルフィルムを、またアトケム社がカイナーの商品名でポリフッ化ビニリデンフィルムを、それぞれ販売している。ところが、これらは両者とも結晶性が高い樹脂のために、透明性が悪く、太陽電池モジュールの表面被覆材として用いた場合には光量損失による変換効率の低下が避け難いものとなっていた。更に、ポリフッ化ビニルはその熱変形温度が他のフッ素樹脂に比べて低いために、屋根材一体型太陽電池モジュールのように高温条件下で使用される場合には、表面材の変形や機械的強度の低下の恐れがあった。

【0011】本発明は、上記の課題を解決するために、充填材に用いられる有機樹脂の紫外線による黄変や白濁などの性能劣化を防ぎ、光量損失による光起電力素子の長期的な性能劣化を最小限に抑えるとともに、充填材における太陽電池素子の保護に必要なゴム弾性や光起電力素子や表面フィルムへの接着性を長期にわたり維持できる、信頼性の高い太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究開発を重ねた結果、次のような構成とすることで、所期の目的を達成できることを見いだした。即ち本発明の太陽電池モジュールは、光起電力素子の光入射側表面に設けられる被覆材が、有機樹脂よりなる充填材と、フッ素樹脂よりなる表面フィルムとの少なくとも2層以上から構成される太陽電池モジュールにおいて、前記表面フィルムが紫外線吸収剤を含有する、構成とした。

【0013】前記表面フィルムにおけるフッ素含有量は、40乃至60重量%であることが好ましい。また前記表面フィルムの光透過率が300乃至350nmの波長で50%以下、400乃至1000nmの波長で90%以上になるように前記紫外線吸収剤が添加されていることが望ましい。更に、前記充填材に紫外線吸収剤を含有する構成としても良い、また前記表面フィルムの4.6kg/cm<sup>2</sup>圧力下における熱変形温度を70℃以上とする構成としても良い。

【0014】

【作用】本発明の太陽電池モジュールでは、表面フィルムに紫外線吸収剤を含有したので、表面フィルムが充填材樹脂の劣化の原因となる紫外線を吸収できる。そしてこのため、充填材の黄変や白濁が抑制され、長期間の屋外環境下においても被覆材の着色による光量損失がなく、性能の低下を最小限に抑えることができる。また、機械的強度や接着性においても、充填材の初期の性能を長期にわたり維持できるため、信頼性の高い表面被覆を備えた太陽電池モジュールとできる。そしてこのように耐候(光)性・耐熱性に富んだ紫外線遮断用のフィルムを太陽電池モジュールの最表面に設けることで、その下に設けられる有機樹脂層からなる充填材を、紫外線を原

10

20

30

40

50

因とする劣化から守ることができる。

【0015】また、表面フィルムにおけるフッ素含有量を40乃至60重量%とした場合には、表面フィルムにフッ素樹脂が本来持つ耐候性・耐汚染性・耐熱性を持たせつつ紫外線遮断機能を付与することができる。従って、表面フィルム自体の信頼性を確保しながら、しかも充填材にとって有害な紫外線を効果的に除去できる。

【0016】更に、表面フィルムにおける光透過率を上記の値とした場合には、紫外線を選択的に吸収して紫外線遮蔽フィルムとして有効に機能させることができる。 10

【0017】また、充填材に紫外線吸収剤を含有する構成とした場合には、充填材の耐候性を更に改良でき、また充填材下層の保護を図ることができる。

【0018】更に、表面フィルムとして、 $4.6\text{ kg/cm}^2$ 圧力下における熱変形温度が $70^\circ\text{C}$ 以上のものを用いた場合には、高温使用下においても被覆材の変形がなく、表面の機械的強度の低下がなく、耐熱性がより優れた太陽電池モジュールとできる。

【0019】

【実施態様例】図1に本発明の太陽電池モジュールの概略構成を示す。この太陽電池モジュールは、光起電力素子101、表面充填材102、表面フィルム103、裏面充填材104、裏面被覆フィルム105から構成される。ここで、外部からの光は、表面フィルム103から入射し、光起電力素子101に到達する。そして、光起電力素子101で生じた起電力は、出力端子（不図示）より外部に取り出される。 20

【0020】上記の光起電力素子は、少なくとも導電性基体上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その一例としての概略構成を図2に示した。この光起電力素子200は、導電性基体201、裏面反射層202、半導体光活性層203、透明導電層204、集電電極205から構成される。 30

【0021】導電性基体201は、光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。その材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ鋼板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどがある。また導電性基体201上には、裏面反射層202として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。この金属層には、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Niなどが用いられる、また上記の金属酸化物層には、例えば、 $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ などが用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などがある。 40

【0022】半導体光活性層203は、光電変換を行う部分である。その具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン、ある 50

いは $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdS/Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS/CdTe}$ ,  $\text{CdS/InP}$ ,  $\text{CdTe/Cu}_2\text{Te}$ をはじめとする化合物半導体などが挙げられる。また半導体光活性層の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化または非晶質シリコンの熱処理、またアモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマCVD、更に化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、あるいは電析法などがある。

【0023】透明導電層204は太陽電池の上部電極の役目を果たしている。これに用いる材料としては、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , 高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層などが挙げられる。また透明導電層204の形成方法としては、抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法などが挙げられる。

【0024】透明導電層204の上には、電流を効率よく集電するために、格子状の集電電極205（グリッド）を設けてもよい。集電電極205の具体的な材料としては、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, Sn、あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペーストなどが挙げられる。また集電電極205の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法などが挙げられる。

【0025】上記の導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる。

【0026】最後に起電力を取り出すために、マイナス側出力端子206bを導電性基体201に、またプラス側出力端子206aを集電電極205にそれぞれ取り付ける。マイナス側出力端子206bの導電性基体201への取り付けは、銅タブなどの金属体をスポット溶接や半田208で接合する方法が採られる。またプラス側出力端子206aの集電電極205への取り付けは、金属体を導電性ペーストや半田によって電気的に接続する方法が採られる。なお、プラス側出力端子206aは絶縁体209によって導電性基体201などと絶縁されている。 50

【0027】そして、上記の手法で作製した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列ないし並

列に接続される。この場合、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることができる。

【0028】一方、裏面被覆フィルム105は、光起電力素子101の導電性基板と外部との電氣的絶縁を保つために必要である。その材料としては、導電性基板と十分な電気絶縁性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。裏面被覆フィルム105に好適に用いられるフィルムとして、ナイロン、ポリエチレンテレフタレー 10 トなどが挙げられる。

【0029】裏面充填材104は、光起電力素子101と裏面被覆フィルム105との接着を図るためのものである。その材料としては、導電性基板と十分な接着性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。裏面充填材104に好適に用いられる材料としては、EVA、ポリビニルブチラルなどのホットメルト材、両面テープ、柔軟性を有するエポキシ接着剤などが挙げられる。また太陽電池モジュールが高温で使用される場合、例え 20 ば屋根材一体型などでは、高温下での接着を確実にするために、架橋することがより好ましい。EVAなどの架橋法としては、例えば有機過酸化化物を用いる方法が、一般的に用いられる。

【0030】裏面被覆フィルム104の外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すため、あるいは温度変化による歪やソリを防止するために、補強板106を張り付けても良い。補強板106としては、例えば、鋼板、プラスチック板、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）板が好適に用いられる。

【0031】次に、本発明に用いられる表面フィルム103及び表面充填材102について以下に詳しく説明する。

【0032】表面充填材102は、光起電力素子の凹凸を樹脂で被覆し、素子を温度変化、湿度、衝撃などの過酷な外部環境から守り、かつ表面フィルムと素子との接着を確保するために必要である。従って、表面充填材102には、耐候性、接着性、充填性、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性などが要求される。これらの要求を満たす樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、 40 エチレン-アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、ブチラル樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ウレタン樹脂、あるいはシリコーン樹脂などが挙げられる。

【0033】これらの中でも特にEVAは、太陽電池用途としてバランスのとれた物性を有しており、好んで用いられる。但し、そのままでは熱変形温度が低いために、高温使用下で容易に変形やクリープを呈するため、架橋して耐熱性を高めておくことが望ましい。このような架橋は、EVAの場合には有機過酸化化物により行 50

うのが一般的である。よって次に、充填材を架橋するための有機過酸化化物について詳しく説明する。

【0034】有機過酸化化物による架橋は、有機過酸化化物から発生する遊離ラジカルが樹脂中の水素やハロゲン原子を引き抜いてC-C結合を形成することによって行われる。有機過酸化化物の活性化方法には、熱分解、レッドクス分解およびイオン分解が知られている。一般には熱分解法が好んで行われている。

【0035】上記の有機過酸化化物は、化学構造では、ヒドロペルオキシド、ジアルキル（アリル）ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシカルボネートおよびケトンペルオキシドに大別される。

【0036】ヒドロペルオキシドとしては、t-ブチルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、p-サイメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジジヒドロペルオキシド、シクロヘキサノペルオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノペルオキシドなどが挙げられる。

【0037】ジアルキル（アリル）ペルオキシドとしては、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0038】ジアシルペルオキシドとしては、ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジイソブチリルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス（3, 3, 5-トリメチルヘキサノイル）ペル 30 オキシド、ベンゾイルペルオキシド、m-トルイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ペルオキシこはく酸などが挙げられる。

【0039】ペルオキシケタールとしては、2, 2-ジ-t-ブチルペルオキシブタン、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ（t-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3, 1, 3-ジ（t-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルペルオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ペルオキシベンゾイル）ヘキシン-3, n-ブチル-4, 4-ビス（t-ブチルペルオキシ）バレレートなどが挙げられる。

【0040】ペルオキシエステルとしては、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシビバレート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペル

オキシ-2-エチルヘキサノエート、(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ) 2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ(t-ブチルペルオキシ)アジペート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシ-2-エチルヘキサノイル)ヘキサノ、ジ(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、t-ブチルペルオキシマレート、アセチルシクロヘキシルスルフォニルペルオキシドなどが挙げられる。

【0041】ペルオキシカルボナートとしては、t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ-n-プロピルペルオキシジカルボナート、ジ-sec-ブチルペルオキシジカルボナート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボナート、ジ(2-エチルヘキシルペルオキシ)ジカルボナート、ジ(2-エトキシエチルペルオキシ)ジカルボナート、ジ(メトキシイソプロピルペルオキシ)カルボナート、ジ(3-メトキシブチルペルオキシ)ジカルボナート、ビス-(4-t-ブチルシクロヘキシルペルオキシ)ジカルボナートなどが挙げられる。

【0042】ケトンペルオキシドとしては、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、ケトンペルオキシドなどが挙げられる。

【0043】その他の構造では、ビニルトリス(t-ブチルペルオキシ)シランなども知られている。

【0044】上記有機過酸化物の添加量は、充填材樹脂100重量部に対して0.5乃至5重量部である。また上記有機過酸化物を充填材に併用し、加圧加熱しながら架橋および熱圧着を行うことが可能である。加熱温度ならびに時間は、各々の有機過酸化物の熱分解温度特性で決定できる。一般には、熱分解が90%より好ましくは95%以上進行する温度と時間をもって加熱加圧を終了する。

【0045】上記の架橋反応を効率良く行うためには、架橋助剤と呼ばれるトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を用いることが望ましい。架橋助剤は、一般には、充填材樹脂100重量部に対して1乃至5重量部の添加量が用いられる。

【0046】本発明に用いられる充填材の材料は耐候性において優れたものであるが、更なる耐候性の改良、あるいは、充填材下層の保護のために、紫外線吸収剤を併用することもできる。紫外線吸収剤としては、公知の化合物が用いられるが、太陽電池モジュールの使用環境を考慮して、低揮発性の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。紫外線吸収剤の他に光安定化剤も同時に添加すれば、光に対してより安定な充填材となる。さらに、耐熱性・熱加工性改善のために酸化防止剤を添加することも可能である。

【0047】より厳しい環境下で太陽電池モジュールの使用が想定される場合には、充填材と光起電力素子ある

いは表面フィルムとの密着力を向上することが好ましい。シランカップリング剤や有機チタネート化合物などのカップリング剤を充填材に添加することで上記の密着力を改善することが可能である。カップリング剤の添加量は、充填材樹脂100重量部に対して0.1乃至3重量部が好ましく、0.25乃至1重量部がより好ましい。またシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0048】本発明で用いられる表面フィルム103は、太陽電池モジュールの最表層に位置するため、耐候性、耐熱性、透明性、撥水性、耐汚染性、機械強度をはじめとして太陽電池モジュールの表面被覆材としての性能を備え、しかもそれを屋外暴露において長期間維持する必要がある。更に、太陽電池モジュールが高温環境下で使用されることを考慮して、表面フィルムの4.6 kg/cm<sup>2</sup>圧力下における熱変形温度が70℃以上であることが好ましい。このような要求に答えられるものとして、本発明において表面フィルム103として好適に用いられる材料としては、エチレン-四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂(PECTFE)、エチレン-三フッ化塩化エチレン共重合体(ECTFE)、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)などの高透明フッ素樹脂などがある。

【0049】これらのフッ素樹脂フィルムには、紫外線遮蔽機能を持たせるために従来公知の紫外線吸収剤を添加する。紫外線吸収剤として具体的には、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の種々の芳香族系有機化合物が挙げられる。ベンゾフェノン系では、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾフェノン)メタンなどが挙げられる。またベンゾトリアゾール系としては、2-

(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ・tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ・tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ・tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-{2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル}ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス{4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール}などが挙げられる。

【0050】本発明においては、紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが望ましい。紫外線吸収剤が低分子量であると、高温に晒されると表面フィルム中から容易に揮発してしまうからである。

【0051】紫外線吸収剤の添加方法としては、紫外線吸収剤を溶解した有機溶剤にフッ素樹脂フィルムを浸漬して含有させる染色法、あるいは紫外線吸収剤の蒸気にフッ素樹脂フィルムを晒して含浸させる熱拡散法などが用いられる。紫外線吸収剤はこのようにフィルムとして成形した後に添加するのが望ましい。これは、通常ポリフッ化ビニルなどで行われている潜在性溶媒を利用して樹脂と紫外線吸収剤を溶媒に溶解してフィルム化する方法は、上記樹脂が溶媒に不溶のため不可能であるし、またフッ素樹脂を紫外線吸収剤とともに溶融させて押し出し成形するためには200℃以上に加熱しなければならないからである。

【0052】紫外線吸収剤の添加量は、フッ素樹脂に相溶しうる範囲内であれば特に限定はされないが、紫外線を選択的に吸収して紫外線遮蔽フィルムとして機能させるために、1mmの厚さ換算でのフッ素樹脂フィルム単独の空気をリファレンスとする光透過率が、300乃至350nmの波長で80%以下、400乃至1000nmの波長で90%以上になるように紫外線吸収剤を添加することが好ましい。更には、300乃至350nmの波長で50%以下、400乃至1000nmの波長で90%以上になるように紫外線吸収剤を添加することがより好ましい。

【0053】表面フィルムの厚さは、機械的強度の確保のためにある程度厚くなくてはならず、またコストの観点からはあまり厚すぎるとにも問題があり、具体的には、10乃至200μmが好ましく、より好適には30乃至100μmである。また表面フィルムには、充填材との接着性の改良のために、コロナ処理、プラズマ処理

を表面フィルムに行うことが望ましい。

【0054】以上述べた光起電力素子、充填材、表面フィルムを用いて太陽電池モジュールとする方法を次に説明する。

【0055】充填材102で光起電力素子受光面を被覆するには、シート状に成型した充填材を作製し、これを素子上に加熱圧着する方法が一般的である。即ち、光起電力素子101と表面フィルム103の間に充填材シートを挿入して加熱圧着することにより、太陽電池モジュールとすることができる。なお、圧着時の加熱温度及び加熱時間は、架橋反応が十分に進行する温度・時間でなければならない。また加熱圧着の方法としては、従来公知である真空ラミネーション、ロールラミネーションなどを種々選択して用いることができる。

【0056】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0057】(実施例1)

(光起電力素子) まず、アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池(光起電力素子)を製作した。作製手順を図2を用いて説明する。

【0058】洗浄したステンレス基板(導電性基体201)上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層(膜厚5000Å)とZnO層(膜厚5000Å)を順次形成した。次いで、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからn型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからi型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからp型微結晶μc-Si層をそれぞれ形成し、n層膜厚150Å/i層膜厚4000Å/p層膜厚100Å/n層膜厚100Å/i層膜厚800Å/p層膜厚100Åの層構成の、タンデム型a-Si光電変換半導体層(半導体光活性層203)を形成した。

【0059】次に、透明導電層204として、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜(膜厚700Å)を、O<sub>2</sub>雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着して形成した。更に、集電用のグリッド電極(集電電極205)を銀ペーストのスクリーン印刷により形成し、最後にマイナス側端子206bとして銅タブをステンレス基板にステンレス半田(半田208)を用いて取り付け付けた。またプラス側端子206aとしては錫箔のテープを導電性接着剤207により集電電極205に取り付け出力端子とし、光起電力素子を得た。

【0060】この光起電力素子に被覆を施して太陽電池モジュールとする過程を、図3を用いて説明する。

【0061】(表面フィルム) 一軸延伸のETFEフィルム(デュボン社製、商品名 テフゼルT2フィルム、厚さ38μm)をベンゾフェノン系紫外線吸収剤である2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アメリカンサイアナミッド社製、商品名 サイアソープUV-531)の10%キシレン溶液に浸漬し、これを100℃で1時間加熱した後、表面をキシレンで洗浄

して80℃のオープンで30分乾燥した。この浸漬・加熱・乾燥という操作を3回行うことにより、紫外線吸収剤を含有するETFEフィルムを得、更に、充填材との接着性を向上させるために、片面にコロナ放電処理を施して、表面フィルムとした。

【0062】この表面フィルムの光透過率を紫外・可視分光光度計（日立製作所製、形式名U-4000）を用いて測定したところ、空気をリファレンスとする1mm厚換算での値は300乃至350nmの波長で30%以下、400乃至1000nmの波長で92%以上であった。

【0063】（モジュール化）光起電力素子301の受光面側に表面充填材302aとしてのEVAシート（モーベイ社製、厚さ460μm）と上記で作製した紫外線吸収剤含有の表面フィルム303としてのETFEフィルムを、また裏側には裏面充填材302bとしてのEVAシート（モーベイ社製、厚さ460μm）と裏面フィルム303としてのナイロンフィルム（デュボン社製、商品名 ダーテック、厚さ63.5μm）と補強板304としてのガルバリウム鋼板（亜鉛メッキ鋼板）を設け、ETFE（表面フィルム303）／EVA（表面充填材302a）／光起電力素子301／EVA（裏面充填材302b）／ナイロン（表面フィルム303）／EVA（裏面充填材302b）／鋼板（補強板306）の順に重ねた。そしてこれを、真空ラミネート装置を用いて加圧脱気しながら150℃で30分加熱することにより、太陽電池モジュールを得た。なお、出力端子はあらかじめ光起電力素子裏面にまわしておき、ラミネート後、ガルバリウム鋼板に予め開けておいた端子取り出し口から出力が取り出せるようにした。

【0064】上記方法にて作製した太陽電池モジュールについて後述する項目について評価を行った。

【0065】（実施例2）実施例1のETFEフィルムに代えて、PCTFEフィルム（ダイキン工業社製、商品名 ネオフロンCTFE、厚さ50μm）を用いた以外は、実施例1と同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0066】（実施例3）実施例1において紫外線吸収剤である2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンに代えて、ベンゾトリアゾール系である2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール（アメリカンサイアナミッド社製、商品名 サイアソープUV-5411）を用いた以外は、実施例1と同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0067】（比較例1）実施例1においてETFEフ

ィルムに紫外線吸収剤を含有させなかった以外は、実施例1と全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0068】（比較例2）実施例2においてPCTFEフィルムに紫外線吸収剤を含有させなかった以外は、実施例2と全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0069】（比較例3）表面フィルムとして市販されている紫外線吸収剤添加ポリフッ化ビニルフィルム（デュボン社製、商品名 テドラー、厚さ50μm）を用いた以外は、実施例1と同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0070】以上の実施例1～3及び比較例1～3の太陽電池モジュールについて、下記項目の評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】（1）変換効率

モジュールの変換効率をAM1.5の光源を使用して求めた。なお、比較例1の効率を1として相対値で評価した。

【0072】（2）耐光性

超エネルギー照射試験機に太陽電池モジュールを投入し、メタルハライドランプによる100mW/cm<sup>2</sup>の強度での300nm～400nmの波長域の紫外線の照射と結露を繰り返すデューサイクル試験を行い、2000時間後の外観上の変化を観察した。さらに、試験後の変換効率を（1）と同様に求め、試験前の効率を1とした相対値で評価した。

【0073】（3）耐候性

サンシャインウェザオメーターに太陽電池モジュールを投入し、キセノンランプによる光照射と降雨サイクルによって促進耐候性試験を行い、5000時間後の外観上の変化を観察した。

【0074】（4）耐熱性

太陽電池モジュールを150℃の雰囲気中に24時間放置し、外観上の変化を観察した。

【0075】（5）温度サイクル

-40℃／1時間、90℃／1時間の温度サイクル試験を50サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観上の変化を観察した。

【0076】（6）温湿度サイクル

-40℃／1時間、85℃／85%RH／4時間の温湿度サイクル試験を20サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観上の変化を観察した。

【0077】

【表1】



	変換効率	耐光性		耐候性	耐熱性	温度サイクル	温度サイクル
		外観	変換効率				
実施例1	1.0	○	0.90	○	黄変	○	○
実施例2	0.99	○	0.89	○	黄変	○	○
実施例3	0.97	○	0.89	○	黄変	○	○
比較例1	1.0	黄変、白濁	0.78	部分的に微小剥離	黄変	○	○
比較例2	1.0	黄変、白濁	0.75	部分的に微小剥離	黄変	○	○
比較例3	0.95	○	0.90	○	黄変、表面 フィルム変形	○	○

○は変化なしを表わす

【0078】表1から明らかなように、紫外線吸収剤を添加したフッ素樹脂フィルムを表面に配した太陽電池モジュールは、耐光性試験あるいは耐候性試験において樹脂の黄変、白濁や変形が全く認められず、耐候（光）性に極めて優れていることが分かった。更にフッ素樹脂として熱変形温度の高いものを使用したことにより、従来用いられていたポリフッ化ビニルに比べ高温でのモジュール表面の変形を抑えることができた。一方、屋外での過酷な条件での使用を想定した温度サイクルテスト、湿度サイクルテストでも、何等外観上の変化を示さなかった。

【0079】なお、実施例では高透明なフッ素樹脂を用いているために、紫外線吸収剤を同じく添加した比較例3のポリフッ化ビニルよりも光透過率が高く、初期変換効率において優れているのも特筆すべき点である。

【0080】なお、本発明に係わる太陽電池モジュールは以上の実施例に何等限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができる。

【0081】

【発明の効果】本発明の太陽電池モジュールでは、光起電力素子の光入射側表面に設けられる被覆材が、有機樹脂よりなる充填材とフッ素樹脂よりなる表面フィルムとの少なくとも2層以上から構成される太陽電池モジュールにおいて、表面フィルムが紫外線吸収剤を含有する構成としたので、表面フィルムにより充填材樹脂の劣化の原因となる紫外線を吸収できる。そしてこの結果、表面フィルムのフッ素樹脂が本来持つ耐候性・耐汚染性・耐熱性と充填材の耐候（光）性を高い次元で両立させるこ

とができ、特に屋外使用下での太陽電池モジュールの長期信頼性を著しく向上することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施した太陽電池モジュールの一例の概略を示した断面図である。

【図2】図1の太陽電池モジュールで使用する光起電力素子の一例の概略の基本構成を示したもので、（a）は断面図、（b）は受光面側における上面図である。

【図3】実施例1の太陽電池モジュールの概略を示した断面図である。

【図4】従来の太陽電池モジュールの一例の概略を示した断面図である。

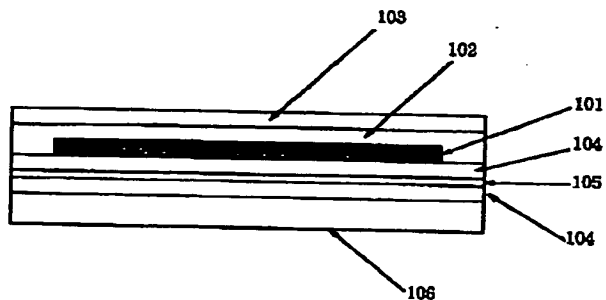
【符号の説明】

- 101, 301, 401 光起電力素子、
- 102, 302a 表面充填材、
- 103, 303 表面フィルム、
- 104, 302b 裏面充填材、
- 105, 303 裏面被覆フィルム、
- 106, 304 補強板、
- 201 導電性基体、
- 202 裏面反射層、
- 203 半導体光活性層、
- 204 透明導電層、
- 205 集電電極、
- 206a, 305a プラス側出力端子、
- 206b, 305b マイナス側出力端子、
- 207 導電性接着剤、
- 208 半田、

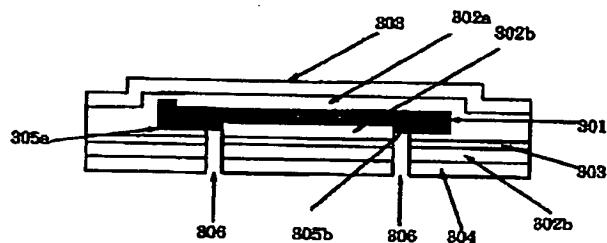
209 絶縁体、  
306 端子取り出し口、  
402 熱可塑性透明有機樹脂、

403 フッ化物重合体薄膜層、  
404 絶縁体層。

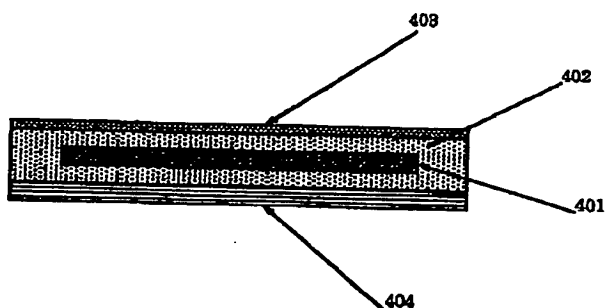
【図1】



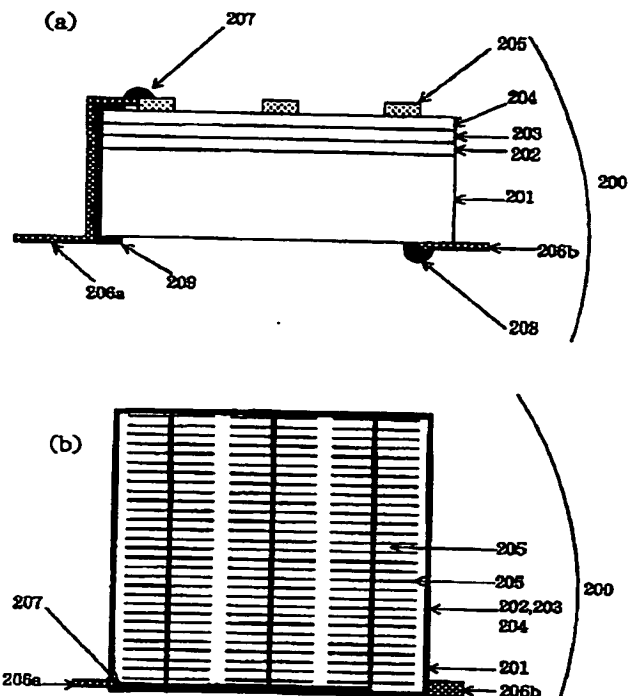
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 0 1 L 31/04

技術表示箇所

F

(72) 発明者 山田 聡  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ  
ン株式会社内

(72) 発明者 小森 綾子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ  
ン株式会社内